

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-176750

(43)Date of publication of application : 24.06.1994

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

(21)Application number : 04-352210

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 10.12.1992

(72)Inventor : SUZUKI TAKANORI
NAKADERA KAZUE

(54) MANUFACTURE OF BASE MATERIAL SHEET BATTERY SEPARATOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a manufacturing method of a base material sheet for battery separator, in which a polytetrafluoroethylene fiber sintered sheet indicates excellent impregnation toward an electrolyte.

CONSTITUTION: A manufacturing method of a base material sheet for battery separator includes a process (A) for forming a slurry of polytetrafluoroethylene fiber into a sheet by wet paper making method, a process (B) for sintering the sheet of the polytetrafluoroethylene fiber to provide a sintered sheet, and a process (C) for plasma-treating the surface of the sintered sheet. A base material sheet for battery separator is manufactured from these processes.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.02.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.11.1997

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Pat nt number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-176750

(43)公開日 平成6年(1994)6月24日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 2/16

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

P

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-352210

(22)出願日 平成4年(1992)12月10日

(71)出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72)発明者 鈴木 孝典

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所技術研究所内

(72)発明者 中寺 一恵

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所技術研究所内

(54)【発明の名称】 電池セパレータ用基材シートの製造方法

(57)【要約】

【目的】 ポリテトラフルオロエチレン繊維焼結シートが電解液に対して優れた含浸性を示す電池セパレータ用基材シートの製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 (A) ポリテトラフルオロエチレン繊維のスラリーを湿式抄紙法によりシート化する工程と、(B) 該ポリテトラフルオロエチレン繊維のシートを焼結処理して焼結シートを得る工程と、(C) 該焼結シートの表面をプラズマ処理する工程、から電池セパレータ用基材シートを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) ポリテトラフルオロエチレン繊維のスラリーを湿式抄紙法によりシート化する工程と、

(B) 該ポリテトラフルオロエチレン繊維のシートを焼結処理して焼結シートを得る工程と、(C) 該焼結シートの表面をプラズマ処理する工程、とよりなることを特徴とする電池セパレータ用基材シートの製造方法。

【請求項2】(A) ポリテトラフルオロエチレン繊維と無機繊維の混抄スラリーを湿式抄紙法によりシート化することにより混抄シートを得る工程と、(B) 該混抄シートを焼結処理して焼結シートを得る工程と、(C) 該焼結シートの表面をプラズマ処理する工程、とよりなることを特徴とする電池セパレータ用基材シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、各種の一次電池および二次電池に用いられるセパレータ(隔離板)用の基材シートの製造方法に関し、特に、ポリテトラフルオロエチレン繊維を素材とした電解液含浸性が良好で電池組立が容易である電池セパレータ用基材シートの製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】通常、電池は正極、セパレータ、負極が一体化された形で構成されており、セパレータは、本来正極と負極が短絡しないために用いられていた。

【0003】最近では、電池の小型化軽量化や長寿命化のために、セパレータには、短絡防止に必要な十分な電気絶縁性を有すること、耐電解液性、および耐酸化性を有すること、良好な電解液保持に必要な適当な空隙孔径を有すること、製造工程において要求特性に応じて厚さが任意に変えられること、有害物質が電解液等にしみでないこと、セパレータに金属が析出しないこと等が要求されている。

【0004】従来、紙やガラスクロスからなる基材シートを電池セパレータとして使用していたが、上述の諸要求特性を同時に満足するものではなかった。

【0005】一方、上記諸要求特性を満たすものとして最近ポリテトラフルオロエチレン繊維、および該繊維と無機繊維、例えばガラス繊維との混合織布を基材シートとし、これを電池セパレータとして用いることが提案されていた。

【0006】しかしながら、ポリテトラフルオロエチレン繊維を電池セパレータ用基材シートとして使用した場合、該基材シートに対する電解液の含浸性が不良であり、そのために、該基材シートに電解液が含浸するのに時間がかかり、従って、電池製造の際に生産効率が著しく悪くなるという欠点を有していた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ポリテトラ

フルオロエチレン繊維を使用し、従来技術では不可能であった電解液に対する優れた含浸性を示す電池セパレータ用基材シートの製造方法を提案することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の第一の製造方法は、(A) ポリテトラフルオロエチレン繊維のスラリーを湿式抄紙法によりシート化する工程と、(B) 該ポリテトラフルオロエチレン繊維のシートを焼結処理して焼結シートを得る工程と、(C) 該焼結シートの表面をプラズマ処理する工程、とよりなることを特徴とする電池セパレータ用基材シートの製造方法に関する。

【0009】また、本発明の第二の製造方法は、(A) ポリテトラフルオロエチレン繊維と無機繊維の混抄スラリーを湿式抄紙法によりシート化することにより混抄シートを得る工程と、(B) 該混抄シートを焼結処理して焼結シートを得る工程と、(C) 該焼結シートの表面をプラズマ処理する工程、とよりなることを特徴とする電池セパレータ用基材シートの製造方法に関する。

【0010】以下に、本発明の電池セパレータ用基材シートの第一の製造方法の一例について詳述する。

【0011】まず、ポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEと称す)の繊維シートを作製する。本発明のPTFE繊維とは、延伸または未延伸のPTFEのディスバージョンにビスコース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等の結着剤をマトリックスとして構成せしめ、細孔より凝固浴に紡出して得たものである。延伸または未延伸のPTFE繊維を3~15mmの長さにかットし、これをポリアクリルアミド等の分散剤とともに水に分散してスラリーとし、該スラリーを円網抄紙機、長網抄紙機等の公知の抄紙機で抄紙し、PTFEの繊維シートを作成する。

【0012】PTFEのシート化に際しては、PTFE繊維に配合されているマトリックス物質が、抄紙の際の繊維間の結着機能を発揮し、PTFE繊維のシート化を可能ならしめる。

【0013】次に、該シートをPTFEの融点以上の温度(例えば380℃)にて焼結処理し、PTFE繊維間を融着せしめ、焼結シートを作製する。さらに、必要に応じてPTFE繊維間に混在するビスコースなどのマトリックスを熱分解除去せしめるために該焼結シートを300~330℃程度に加熱処理してもよい。

【0014】しかるのち、該焼結シートを下記の要領にてプラズマ処理することにより、該焼結シートの表面改質を行ない、本発明の製造方法を実施できる。

【0015】本発明でいうプラズマ処理とは、例えば、図1のような平行板電極型プラズマ装置を用いて行うことができる。すなわち、図1のベルジャー1内は密閉された空間であり、プラズマ処理時に減圧されて一定圧力に保たれ、互いに平行に配置された2つの電極板2の下

3

部電極板上に上述のPTFEの繊維焼結シート3を載置し、高周波電源4によって電極間に電圧をかけてプラズマ雰囲気を作り出し、該プラズマ雰囲気下にガス供給路5よりガスをプラズマ雰囲気中に供給して、該焼結シートの表面を表面処理するものである。なお、6は上部電極板を支えるための電極支柱であり、7はベルジャー内のガスを排気するための排気口である。

【0016】本発明において使用できるプラズマ処理用ガスは、酸素ガス、窒素ガス、水素ガス、乾燥空気、アルゴンガス、ヘリウムガス、アンモニアガスの中から選ばれる少なくとも一種である。

【0017】本発明においては、高周波(13.56MHz)電源の出力は、 $0.1\text{W}/\text{cm}^2 \sim 20\text{W}/\text{cm}^2$ の範囲内、特に好ましくは $0.1 \sim 2.0\text{W}/\text{cm}^2$ の範囲内で設定されることが好ましい。 $20\text{W}/\text{cm}^2$ 以上であるとプラズマ処理の出力が強すぎてPTFEの焼結シートが劣化し、また、 $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ 以下である場合、プラズマが発生しないので好ましくない。

【0018】また、本発明においては、プラズマ処理圧力は、 $0.01\text{Torr} \sim 10\text{Torr}$ の範囲内、特に好ましくは $0.05 \sim 2\text{Torr}$ の範囲内に設定されることが好ましい。 0.01Torr 以下でプラズマ処理するとプラズマ処理効果が薄く、また、 10Torr 以上でプラズマ処理するとプラズマが発生しないので好ましくない。

【0019】さらにまた、本発明においては、プラズマ処理時間は、 $0.5\text{秒} \sim 10\text{分}$ の範囲内、特に好ましくは $10\text{秒} \sim 5\text{分}$ の範囲内に設定されることが好ましい。 0.5秒 以下でプラズマ処理すると処理効果が薄く、また、 10分 以上でプラズマ処理するとPTFEの焼結シートが劣化するので好ましくない。

【0020】本願発明の第二の製造方法は、前記第一の製造方法のPTFE繊維のスラリーを作製する構成で、該スラリー中に、ガラスファイバー、シリカファイバー、アルミナファイバー、アルミニウムシリケート等の無機繊維を混抄して、混抄シートを作製すること以外は、全て第一の製造方法に準ずるものである。

【0021】該無機繊維のPTFE繊維に対する配合比をコントロールすることにより、PTFEの持つ広い温度域での絶縁特性が安定し、また、剛性の改善、電解液保持能力、ガス浸透能、短絡防止能、充電時にガスが電池内部に蓄積しない等の特性を有する基材シートを得ることができる。

【0022】本発明の電池セパレータ用基材シートは、使用する電池の寸法に応じて所定寸法に裁断加工し、電解液を含浸して電池内に組み込み、電池セパレータとして使用する。また、必要に応じてセパレータは複数枚積層させて使用する。

【0023】上述の本発明の製造方法によって得られた基材シートは、例えば、ニッケル-亜鉛電池、鉛蓄電

4

池、ニッケル-カドニウム蓄電池等において、セパレータを正極物質と負極物質との間に介在させるといった通常の電池セパレータと同様にして使用される。

【0024】

【実施例】以下、実施例及び比較例をもって本発明を更に詳細に説明する。

【0025】実施例1

ビスコースをマトリックスとしてPTFEディスパージョンより得た未延伸PTFE繊維(昭和工業社製 トヨフロン 繊維径 $15\mu\text{m}\phi$)を 6mm 長にカットし、 0.5% 濃度で水中に分散し、ポリアクリルアミド系の合成分散剤を加えてスラリーを作製し、円網抄紙機によりシート化し、坪量 $70\text{g}/\text{m}^2$ のPTFEの繊維シートを得た。

【0026】該シートを赤外線ヒーターを用いて 380°C で3分間加熱し、繊維中のPTFEの粒子を融着して連続化するとともに交絡繊維間融着を行った。さらに、該シート中のビスコースを熱分解除去するために 320°C で20時間加熱処理し、重さが $83\text{g}/\text{m}^2$ の白色状のPTFEの繊維焼結シートを得た。

【0027】しかるのち、前記PTFE繊維の焼結シートに対して前記図1に示した装置を使用し、酸素ガスを用いてプラズマ処理することにより本発明による基材シートを得た。その際のプラズマ処理条件は 13.56MHz の高周波電源の出力が $1.5\text{W}/\text{cm}^2$ 、プラズマ処理圧力が 0.1Torr 、プラズマ処理時間が10秒であった。

【0028】実施例2

実施例1と同様にしてPTFEの繊維焼結シートを作製し、アルゴンガスを用いてプラズマ処理して本発明による基材シートを得た。プラズマ条件は、高周波電源(13.56MHz)の出力が $1.0\text{W}/\text{cm}^2$ 、プラズマ処理圧力が 0.2Torr 、プラズマ処理時間は20秒であった。

【0029】比較例1

実施例1と同様にしてPTFEの繊維焼結シートを作製し、プラズマ処理を行うことなく比較用の基材シートを得た。

【0030】実施例1～2、および比較例1のそれぞれの製造方法で作製された基材シートを $25 \times 150\text{mm}$ の寸法に加工して、電池用電解液として $30\%\text{KOH}$ 水溶液、および 30% 硫酸水溶液に含浸させ、その含浸状態を観察して評価した。

【0031】その結果、実施例1～2、特に実施例1の基材シートは、上述の電池用電解液に対して基材シートの表面に気泡が生じないことから、それぞれ良好な含浸状態を示していることがわかった。

【0032】一方、比較例によって得られた基材シートを上記の電池用電解液に浸すと、比較例によって得られた基材シートの表面は、該電池用電解液をはじき、ま

た、含浸したとしてもその含浸速度は遅く、さらにまた表面に気泡を生じることから基材シートの多孔質部に均一に電池用電解液が含浸していないことがわかった。

【0033】

【発明の効果】本発明の製造方法により得られた電池セパレータ用基材シートは、電池セパレータ用基材シートに必要な良好な電気絶縁性、耐電解液性、耐酸化性、電解液保持性等を維持しながら、電解液に対して良好な含浸性を示すため、電池組み立ての効率が向上するという優れた作用効果を有するものであった。

*【図面の簡単な説明】

【図1】プラズマ処理装置の一例

【符号の説明】

- | | |
|-----|--------------|
| 1 | ベルジャー |
| 2 | 電極板 |
| 3 | PTFEの繊維焼結シート |
| 4 | 高周波電源 |
| 5 | ガス供給路 |
| 6 | 電極支柱 |
| *10 | 7 排気口 |

【図1】

